

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АМИНОВ С ВИНИЛОВЫМИ ЭФИРАМИ
V. ВИНИЛИРОВАНИЕ ИНДОЛА ВИНИЛАЦЕТАТОМ И СИНТЕЗ
ПОЛИМЕРА N-ВИНИЛИНДОЛА**

В. П. ЛОПАТИНСКИЙ, Е. Е. СИРОТКИНА, Л. Ф. КОВАЛЕВА

(Представлена научным семинаром химико-технологического факультета)

Данная работа представляет собой часть исследования в области синтеза полимеров N-виниламинов путем винилирования вторичных аминов сложными виниловыми эфирами. Нами найдено, что взаимодействие индола с винилацетатом в растворе алифатических кетонов в присутствии катализатора — сульфата ртути II протекает аналогично описанной нами ранее реакции карбазола с винилацетатом [1] и приводит к получению полимера N-винилиндола в одну стадию.

В литературе описан мономер — N-винилиндол, который был получен винилированием индола ацетиленом [2, 3, 4], но о полимере его имеется только указание [4]. В условиях, изученных нами, N-винилиндол образуется, по-видимому, как промежуточный продукт, но он быстро полимеризуется, в результате чего конечным продуктом является его полимер.

В результате исследования нами установлено, что количественное превращение индола в полимер N-винилиндола достигается, если в реакции использовать эквимолекулярные количества индола и винилацетата, в качестве растворителей — ацетон или метилэтилкетон, а как катализатор — сульфат ртути (II). Оптимальными являются количества катализатора, равные 2—4% от веса индола. Изменение температуры от —10°C до 30°C приводит к увеличению выхода полимера и его высокомолекулярной фракции, что сопровождается повышением температуры размягчения (табл. 1).

Увеличение температуры реакции выше 25°C приводит к потемнению полимера вследствие окисления.

В оптимальных условиях количественное превращение индола в поли-N-винилиндол достигается при 20°C за 4 часа. Так как при этом выделяется уксусная кислота (образующаяся при разложении винилацетата), то во всех опытах контроль полноты превращения производился одновременно и по содержанию уксусной кислоты в продуктах реакции. Для успешного проведения процесса необходимо, чтобы катализатор был получен в реакционной среде (из ацетата ртути и серной кислоты). Ацетат ртути приготавливался по известной методике [5].

Полимер N-винилиндола выделялся из реакционной массы добавлением воды или метанола. Так как низкомолекулярные продукты

реакции растворимы в метаноле, этим путем была отделена высокомолекулярная фракция полимера, молекулярный вес которой определялся криоскопически. Фракции с молекулярными весами 1500—1650 представляют собой аморфные порошки белого цвета с температурами размягчения 175—190° (в капилляре). Поли-N-винилиндола хорошо растворяется в ароматических углеводородах, хлорбензоле, пиридине, диок-

Таблица 1

Влияние температуры на реакцию индола с винилацетатом
(при продолжительности 4 часа и 2% катализатора)

№ п. п.	Температура, °С	Выход высоко-мол. фракции полимера, %	Температура раз-мягчения, °С	Молекулярный вес фракции (криоскоп.)
1	-10	40	166—172	—
2	0	55,5	166—175	1040
3	10	71,3	174—188	1550
4	20	73	174—190	1600
5	30	84,4	165—198	990

сане и хлороформе, плохо растворим в алифатических спиртах (метилом и этиловом) и нерастворим в воде и уксусной кислоте. Строение полимера как поли-N-винилиндола доказывается тем, что он не дает нитрозопроизводного.

Экспериментальная часть

Исходный индол имел квалификацию «чистый» и был затем дважды перекристаллизован из бензола до температуры плавления 52,5°С. Винилацетат — свежеперегнанный с температурой кип. 73°С.

В трехгорлую колбу, снабженную термометром, мешалкой, капельной воронкой и помещенную в термостат, загружают 0,49 г ацетата ртути ((CH₃COO)₂Hg), 30 мл ацетона и при перемешивании добавляют 0,75 мл серной кислоты (уд. в. 1,84). В результате обменной реакции образуется катализатор — свежеприготовленный сульфат ртути (II). Затем в колбу вносят 23,4 г индола и по каплям при непрерывном перемешивании добавляют 18,4 мл винилацетата. Реакцию проводят при постоянной температуре 20±1°С в течение 4 часов. К концу реакции отбирают пробу на содержание уксусной кислоты. По окончании реакции от реакционной массы отфильтровывается катализатор. Фильтрат выливается в 300 мл метанола, в котором высаживается полимер. Полимер отфильтровывается, промывается водой до нейтральной реакции и высушивается.

Выход фракции полимера с молекулярным весом 1630 достигает 73,0% от теоретического. Температура размягчения полимера 175—190°С.

Найдено %: N 11,80; 11,85. (C₁₀H₉N)_п. Вычислено %: N 11,9.

Количество уксусной кислоты, образовавшейся при реакции индола с винилацетатом, исключая кислоту, образовавшуюся из ацетата ртути: найдено 12,05 г; вычислено 12,13 г.

Выводы

1. Исследовано взаимодействие индола с винилацетатом в присутствии сульфата ртути (II), приводящее к получению полимера N-винилиндола.

2. Показано, что в оптимальных условиях может быть достигнуто количественное превращение индола в поли-N-винилиндол, а выход фракции с температурой размягчения 175—190°C достигает 73%.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Лопатинский, Е. Е. Сироткина. Известия Томского политехнического института, **111**, 44, 1961.
 2. Химия ацетилена. Издательство, 1954.
 3. W. Rerre, E. Keußner, Герм. пат. 618120, 1935; Friedländer, **22**, 332.
 4. C. E. Schildknecht, Vinyl and Related Polymers, N—У, 1952.
 5. Ю. В. Корякин, И. И. Ангелов. Чистые химические реактивы, Госхимиздат, 1955.
-